

Family list**5 family members for: WO9627878**

Derived from 4 applications

**1 MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND METHOD OF MANUFACTURING
THE SAME****Inventor:** TAKAHASHI MIGAKU (JP)**EC:** G11B5/64D3; G11B5/73N; (+2)**Applicant:** TAKAHASHI MIGAKU (JP)**IPC:** G11B5/64; G11B5/73; G11B5/84 (+7)**Publication info:** EP0817175 A1 - 1998-01-07
EP0817175 A4 - 1998-01-28**2 MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND METHOD OF MANUFACTURING
THE SAME****Inventor:****EC:** G11B5/64D3; G11B5/73N; (+2)**Applicant:****IPC:** G11B5/64; G11B5/73; G11B5/84 (+8)**Publication info:** JP3481252B2 B2 - 2003-12-22**3 Magnetic recording medium and method of manufacturing the same****Inventor:** TAKAHASHI MIGAKU (JP)**EC:** G11B5/64D3; G11B5/73N; (+2)**Applicant:****IPC:** G11B5/64; G11B5/73; G11B5/84 (+5)**Publication info:** US6042939 A - 2000-03-28**4 MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND METHOD OF MANUFACTURING
THE SAME****Inventor:** TAKAHASHI MIGAKU (JP)**EC:** G11B5/64D3; G11B5/73N; (+2)**Applicant:** TAKAHASHI MIGAKU (JP)**IPC:** G11B5/64; G11B5/73; G11B5/84 (+7)**Publication info:** WO9627878 A1 - 1996-09-12

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

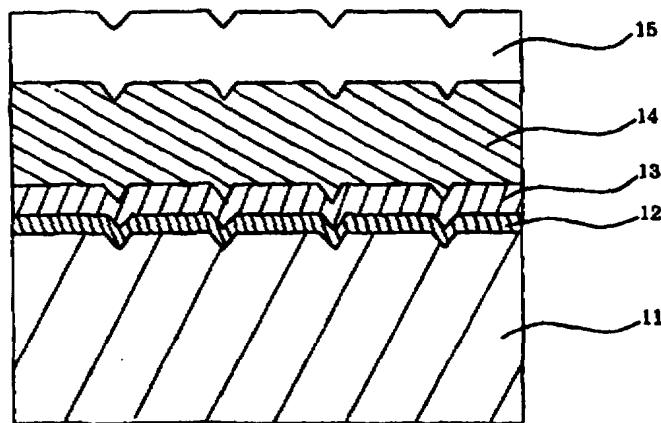
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 G11B 5/66, 5/84, 5/85	A1	(11) 国際公開番号 W096/27878
		(43) 国際公開日 1996年9月12日(12.09.96)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00381</p> <p>(22) 国際出願日 1995年3月8日(08.03.95)</p> <p>(71) 出願人: および 高橋 研(TAKAHASHI, Migaku)[JP/JP] 〒980-02 宮城県仙台市太白区人来田2丁目20-2 Miyagi, (JP)</p> <p>(72) 発明者 高橋 研(TAKAHASHI, Migaku)[JP/JP] 〒980-02 宮城県仙台市太白区人来田2丁目20-2 Miyagi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 福森久夫(FUKUMORI, Hisao) 〒160 東京都新宿区本塙町12 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>		
添付公開書類		国際調査報告書

(54) Title : MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称 磁気記録媒体及びその製造方法



(57) Abstract

A magnetic recording medium having a large coercive force independent of the material of the substrate by employing a α -rich layer and a β -rich layer. The magnetic recording medium, using magnetic inversion, comprises a substrate and a ferromagnetic Co-alloy layer on the surface of the substrate. Between the substrate and the magnetic layer may be interposed a Cr-containing metallic base layer. The base layer and/or the ferromagnetic alloy layer has an oxygen concentration of not more than 100 wt ppm. An α -rich layer of nickel, phosphorus, and their oxides, and a β -rich layer containing an ester group are provided between the substrate and the base layer or the ferromagnetic alloy layer. In the manufacturing process according to the present invention, the α -rich layer, β -rich layer, metal ground layer and ferromagnetic metal layer are formed at pressure below the order of 10^{-9} Torr.

(57) 要約

α -rich層と β -rich層を導入することで、基体材質に依存せず、高い保磁力が得られる磁気記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とする。

本発明の磁気記録媒体は、基体の表面上に、少なくともCrからなる金属下地層を介して又は介さずに、Co合金からなる強磁性金属層が配設され、かつ、該層を介して又は介さずに、該強磁性金属層の酸素濃度が100 wt ppm以下である金属下地層又は/及び該強磁性金属層の酸素濃度が100 wt ppm以下である磁化反転を利用した磁気記録媒体において、該基体と該金属下地層又は該強磁性金属層との間に、少なくともニッケル(Ni)及びリン(P)のメタルとオキサイドからなる α -rich層と、少なくともエステル基を有する β -rich層が設けてあることを特徴とする。また、本発明の磁気記録媒体の製造方法は、前記 α -rich層、前記 β -rich層、前記金属下地層、及び、前記強磁性金属下地層の到達真空度が、 10^{-9} Torr以下であることを特徴とする。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SDE	スードアン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SG	スウェーデン
BB	バルバドス	GAB	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SI	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SK	スロヴェニア
BF	ブルガリア・ファソ	GEN	グルジア	MC	モナコ	SN	スロバキア
BG	ブルガリア	GR	ギニア	MD	モルドバ共和国	SZ	セネガル
BJ	ベナン	GRL	ギリシャ	MG	マダガスカル	TD	スウェーデン
BR	ブラジル	HUE	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TG	チャド
BY	ベラルーシ	IAR	アイルランド	ML	ヴァチカン共和国	TJ	トジキスタン
CA	カナダ	ISL	イスラエル	MN	マリ	TM	トルコメニスタン
CCF	中央アフリカ共和国	IST	アイスランド	MR	モンゴル	TR	トルコ
CG	コンゴ	ITP	イタリア	MW	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	モーリシャス	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KEG	ケニア	NE	モラウイ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KGP	キルギスタン	NL	モラウイ	US	アメリカ合衆国
CN	中国	KRP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CU	キューバ	KR	大韓民国	...	ノールウェー

明細書

磁気記録媒体及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、高い保磁力を有する磁気記録媒体及びその製造方法に関する。本発明の磁気記録媒体は、ハードディスク、フロッピーディスク、磁気テープ等に好適に適用される。

10 背景医術

従来の磁気記録媒体及びその製造方法としては、次の技術が知られている。

図11は、従来の磁気記録媒体の一例として、ハードディスクを説明する概略図である。図11において、図11(a)は磁気記録媒体全体の斜視図、図11(b)は図11(a)のA-A'部分の断面図である。

15 基体1としては、A1基板2の表面上に、非磁性(Ni-P)層3が設けてあるものを用いている。そして、この基体1の上には、Cr下地層4、強磁性金属層5、保護層6が積層されている。

非磁性(Ni-P)層3は、めっき法もしくはスパッタ法によって、直径89mm(3.5inch)／厚さ1.27mm(50mil)のディスク形状20をしたA1基板2の表面上に形成され、基体1をなしている。また、非磁性(Ni-P)層3の表面には、機械的な研磨処理にて同心円状のキズ(以後、テクスチャーと呼ぶ)が設けてある。一般的に、非磁性(Ni-P)層3の表面粗さ、すなわち半径方向に測定したときの平均中心線粗さRaは、5nm～15nmである。また、Cr下地層4と強磁性金属層5(一般にはCo合金系磁性膜)は、スパッタ法によって上記の基体1の表面上に形成し、最後に強磁性金属層5の表面を保護するために炭素などからなる保護層6が、スパッタ法によって設けられる。典型的な各層の厚さは、非磁性(Ni-P)層3が5μm～15μm、Cr下地層4が50nm～150nm、強磁性金属層5が30nm～100nm、保護層6が20nm～50nmである。

上記層構成を有する従来の磁気記録媒体は、スパッタ成膜前の成膜室の到達真空度が 10^{-7} Torr 台であり、かつ、成膜に用いる Ar ガスの不純物濃度が 1 ppm 以上という条件下で作製されていた。

上述した製法において、高い保磁力の磁気記録媒体を作製する場合には、強磁性金属層をなす Co 合金系磁性膜の中に、Pt 元素を含ませる手法が広く用いられている。この Pt 元素を含む Co 合金系磁性膜は、量産時に安定して高保磁力の媒体を作製しやすい面もある。しかし、Pt 元素を含まない Co 合金系磁性膜、例えば、CoCrTa 膜に比べて、以下に示す問題点があった。

(1) 製造コストが高い。
10 (2) 電磁変換特性における媒体ノイズが高い。ゆえに、S/N が低くなる傾向がある。

このような問題点を解決する技術としては、国際出願 PCT/JP94/01184 号公報が挙げられる。同公報には、高価な強磁性金属層を使用せずに、保磁力を増大した安価な高密度記録媒体とその製造方法が記載されている。15 この中では、基体の表面上に金属下地層を介して強磁性金属層が形成され、磁化反転を利用した磁気記録媒体において、成膜に用いる Ar ガスの不純物濃度を 10 ppb 以下とすることによって、金属下地層又は／及び強磁性金属層の酸素濃度を 100 wt ppm 以下とする技術が開示されている。また、前記金属下地層を形成する前に、不純物濃度が 10 ppb 以下である Ar ガスを用いて、前記 20 基体の表面を高周波スパッタ法によるクリーニング処理をおこない、前記基体の表面を 0.2 nm ~ 1 nm 除去することによって、保磁力がさらに増大することも報告されている。

しかし、磁気記録媒体の高記録密度化を図るために、さらに高周波記録を行う必要がある。その場合、単位長さあたりの磁化反転の回数は、より高くなる傾向にある。すなわち、1 ビットに相当するビット長はより短くなる。また、トラック幅も狭くする必要があるため、1 ビットを記録する面積はさらに小さくしなければいけない。

このビット面積の低下は、磁化反転による遷移領域の影響をより受けやすい状況、すなわち低い S/N 比 (記録信号 S、媒体ノイズ N) となる傾向にある。

したがって、小さなピット面積でも、大きな抗磁力を有する磁化パターンを実現できる高い保磁力の磁気記録媒体及びその製造方法が望まれている。

本発明は、基体の表面上に、Crからなる金属下地層を介して又は介さずに、Co合金からなる強磁性金属層が配設され、かつ、該金属下地層又は／及び該強磁性金属層の酸素濃度が100 wt ppm以下である磁化反転を利用した磁気記録媒体において、 α -rich層と β -rich層を導入することで、基体の材質に依存せず、高い保磁力が安定して得られる磁気記録媒体を提供することを第1の目的とする。

また、本発明は、 α -rich層と β -rich層を安定して作製することにより、高い保磁力の強磁性金属層が形成できる磁気記録媒体の製造方法を提供することを第2の目的とする。

発明の開示

本発明の磁気記録媒体は、基体の表面上に、少なくともCrからなる金属下地層を介してCo合金からなる強磁性金属層が配設され、かつ、該金属下地層又は／及び該強磁性金属層の酸素濃度が100 wt ppm以下である磁化反転を利用した磁気記録媒体において、該基体と該金属下地層の間に、少なくともニッケル(Ni)及びリン(P)のメタルとオキサイドからなる α -rich層と、少なくともエステル基を有する β -rich層が設けてあることを特徴とする。また、前記磁気記録媒体の層構成は、基体／ α -rich層／ β -rich層／金属下地層／強磁性金属層であることを特徴とする。

本発明の磁気記録媒体は、基体の表面上に、少なくともCo合金からなる強磁性金属層が配設され、かつ、該強磁性金属層の酸素濃度が100 wt ppm以下である磁気記録媒体において、該基体と該強磁性金属層の間に、少なくともニッケル(Ni)及びリン(P)のメタルとオキサイドからなる α -rich層と、少なくともエステル基を有する β -rich層が設けてあることを特徴とする。また、前記磁気記録媒体の層構成は、基体／ α -rich層／ β -rich層／強磁性金属層であることを特徴とする。

さらに、前記 α -rich層の膜厚 t_α と前記 β -rich層の膜厚 t_β との

和は、 $3 \text{ nm} \leq (t\alpha + t\beta) \leq 12 \text{ nm}$ であることが望ましく、前記 α -rich層の膜厚 $t\alpha$ と前記 β -rich層の膜厚 $t\beta$ との比は、 $0 < (t\alpha / t\beta) \leq 1$ であることが好ましい。

またさらに、前記エステル基を有する β -rich層は、前記金属下地層又は
5 前記強磁性金属層を形成するときの基体温度より高い融点をもつ有機分子であることを特徴とする。

本発明の磁気記録媒体の製造方法は、前記 α -rich層、前記 β -rich層、前記金属下地層、及び、前記強磁性金属層を形成する成膜室の到達真空度が、 10^{-9} Torr 台以下であることを特徴とする。

10 また、本発明の磁気記録媒体の製造方法は、前記金属下地層又は／及び前記強磁性金属層を作製するときの前記基体の温度が、前記 β -rich層を形成する有機分子の融点より低いことも特徴とする。

作用

15 請求項1に係る発明によれば、基体と金属下地層との間に、少なくともニッケル(Ni)及びリン(P)のメタルとオキサイドからなる α -rich層と、少なくともエステル基を有する β -rich層を設けたことにより、Cr金属下地層及びCo合金強磁性金属層の結晶配向を、ランダム化させることができる。その結果、基体面内方向の保磁力を高くすることができる。

20 請求項2に係る発明によれば、前記磁気記録媒体の層構成を、基体／ α -rich層／ β -rich層／金属下地層／強磁性金属層としたことにより、基体の表面上に均一な α -rich層を、 α -rich層の表面上に均一な β -rich層を設けることができる。その結果、局所的な α -rich層と β -rich層の欠落が少なくなり、基体面内方向の保磁力のバラツキを小さくできる。したがって、安定した面内磁気記録に適した磁気記録媒体が得られる。

25 請求項3に係る発明によれば、基体と強磁性金属層との間に、少なくともニッケル(Ni)及びリン(P)のメタルとオキサイドからなる α -rich層と、少なくともエステル基を有する β -rich層を設けたことにより、Co合金強磁性金属層の結晶配向を、ランダム化させることができる。その結果、基体垂直

方向の保磁力を高くすることができる。

請求項 4 に係る発明によれば、前記磁気記録媒体の層構成を、基体／ α －rich層／ β －rich層／強磁性金属層としたことにより、基体の表面上に均一な α －rich層を、 α －rich層の表面上に均一な β －rich層を設けることができる。その結果、局所的な α －rich層又は／及び β －rich層の欠落が少なくなり、基体垂直方向の保磁力のバラツキを小さくできる。したがって、安定した垂直磁気記録に適した磁気記録媒体が得られる。

請求項 5 に係る発明によれば、前記 α －rich層の膜厚 t_α と前記 β －rich層の膜厚 t_β との和を、 $3\text{ nm} \leq (t_\alpha + t_\beta) \leq 12\text{ nm}$ としたため、 2000 Oe 以上の保磁力を有する磁気記録媒体が得られる。

請求項 6 に係る発明によれば、前記 α －rich層の膜厚 t_α と前記 β －rich層の膜厚 t_β との比を、 $0 < (t_\alpha / t_\beta) \leq 1$ としたため、 2000 Oe 以上の保磁力を有する磁気記録媒体が得られる。

請求項 7 に係る発明によれば、前記エステル基を有する β －rich層を、前記金属下地層又は前記強磁性金属層を形成するときの基体温度より高い融点をもつ有機分子としたため、前記エステル基を有する β －rich層が脱離するのを防ぐことができる。その結果、前記金属下地層と前記強磁性金属層は、一定の結晶配向面を安定して形成できる。

請求項 8 に係る発明によれば、前記 α －rich層、前記 β －rich層、前記金属下地層、及び、前記強磁性金属層を形成する成膜室の到達真真空度が、 10^{-9} Torr 台以下であるため、基体と α －rich層との界面及び各層間の界面は、清浄な状態に保持される。その結果、金属下地層及び強磁性金属層の結晶配向は、安定して制御することができる。

請求項 9 に係る発明によれば、前記金属下地層又は／及び前記強磁性金属層を作製するときの前記基体の温度が、前記 β －rich層を形成する有機分子の融点より低いため、金属下地層又は／及び強磁性金属層を作製際に、固体である β －rich層が脱離、分解するのを防ぐことができる。

実施態様例

以下に本発明の実施態様例を説明する。

(基体)

5 本発明における基体としては、例えば、アルミニウム、チタン及びその合金、シリコン、ガラス、カーボン、セラミック、プラスチック、樹脂及びその複合体、及びこれらの表面に異種材質の非磁性膜をスパッタ法、蒸着法、めっき法等により表面コーティング処理を行ったものがあげられる。この基体表面に設けた非磁性膜は、高温で磁化せず、導電性を有し、機械加工などがしやすい反面、適10 度な表面硬度をもっていることが好ましい。このような条件を満たす非磁性膜としては、特にスパッタ法により作製された (Ni-P) 膜が好ましい。

基体の形状としては、ディスク用途の場合、ドーナツ円盤状のものが使われる。後述する磁性層等を設けた基体、即ち磁気記録媒体は、磁気記録および再生時、円盤の中心を軸として、例えば 3600 rpm の速度で回転させて使用する。この時、磁気記録媒体の上空を磁気ヘッドが 0.1 μm 程度の高さを飛行する。従って、基体としては、表面の平坦性、表裏両面の平行性、基体円周方向のうねり、および表面の粗さが適切に制御される必要がある。

また、基体が回転／停止する場合には、磁気記録媒体と磁気ヘッドの表面同士が接触及び摺動する (Contact Start Stop, CSS と呼ぶ)。この対策として、基体の表面には、同心円状の軽微なキズ (テクスチャー) を設ける場合もある。

(金属下地層)

本発明における金属下地層としては、例えば、Cr、Ti、W 及びその合金が挙げられる。合金とする場合は、例えば、V、Nb、Ta 等との組み合わせが提案されている。特に、Cr は、後述する強磁性金属層に対して偏析作用を起こすことから好ましい。また、量産的にも多用されており、成膜方法としては、スパッタ法、蒸着法等が用いられる。

この金属下地層の役割は、その上に Co 基からなる強磁性金属層を設けたと

き、強磁性金属層の磁化容易軸が基体面内方向を取るようす、すなわち基体面内方向の保磁力が高くなるように、強磁性金属層の結晶成長を促すことである。

Crからなる金属下地層をスパッタ法で作製する場合、その結晶性を制御する成膜因子としては、基体の表面形状、表面状態、若しくは表面温度、成膜時のガス圧、基体に印加するバイアス、及び形成する膜厚等が挙げられる。特に、強磁性金属層の保磁力は、Cr膜厚に比例して高くなる傾向があるため、従来は、例えばCr膜厚としては50nm～150nmの範囲で用いられる。

ここで、従来の成膜条件（本発明の成膜条件）とは、成膜室の背圧が 10^{-7} (10^{-9} Torr) 台、及び、成膜に用いるArガスの不純物濃度が1ppm以上 (100ppt以下、好適には10ppb以下) を意味する。また、金属下地層を形成する際に用いるターゲットは、不純物濃度が150ppm以下のものが好ましい。

記録密度を向上するためには、磁気ヘッドの媒体表面からの浮上量を小さくする必要がある。一方、上記Cr膜厚が大きいと、媒体の表面粗さも大きくなる傾向がある。従って、薄いCr膜厚で、高い保磁力を実現することが望まれている。

（強磁性金属層）

本発明における強磁性金属層としては、以下の2種類が挙げられる。

第1の種類としては、金属下地層を介して基体の表面上に設ける場合（すなわち面内記録用の磁性膜の場合）に適応するものであり、例えば、CoNiCr, CoCrTa, CoCrPt, CoNiPt, CoNiCrTa, CoCrPtTa等があげられる。

ここで、従来の成膜条件（本発明の成膜条件）とは、成膜室の背圧が 10^{-7} (10^{-9} Torr) 台、及び、成膜に用いるArガスの不純物濃度が1ppm以上 (100ppt以下、好適には10ppb以下) を意味する。また、強磁性金属層を形成する際に用いるターゲットは、不純物濃度が30ppm以下のものが好ましい。

上記第1の種類に属するもののうち、CoNiCrは、安価で、成膜雰囲気の

影響を受けづらいため、CoCrTaは、媒体ノイズが低いため、CoPt系は、CoNiCrやCoCrTaでは作製が難しい18000e以上保磁力を実現するために好適に用いられている。

上記第1の種類における課題は、記録密度を向上し、製造コストを下げるために、材料コストが安価で、媒体ノイズが低く、高い保磁力が実現できる材料および製造方法の開発にある。

第2の種類としては、金属下地層を介さず基体の表面上に直接設ける場合（すなわち垂直記録用の磁性膜の場合）に適応するものであり、例えば、CoCr、CoPt、CoCrTa等があげられる。また、裏打ち層として、これら強磁性金属層の下に、軟磁性金属層が設けられる場合もある。

上記第2の種類における課題は、強磁性金属層の膜厚を薄くしても、膜面に対して垂直方向の保磁力を高く維持できる材料および製造方法の開発にある。

（磁化反転を利用した磁気記録媒体）

本発明における「磁化反転を利用した磁気記録媒体」としては、上述した強磁性金属層の膜面に対し、平行に記録磁化を形成する媒体（面内磁気記録媒体）と、垂直に記録磁化を形成する媒体（垂直磁気記録媒体）との2種類がある。

どちらの媒体においても、記録密度を向上するためには、記録磁化のさらなる小型化を図る必要がある。この小型化は、各記録磁化の漏れ磁束を減少させるため、磁気ヘッドにおける再生信号出力を小さくする。従って、隣接する記録磁化の影響と考えられている媒体ノイズは、さらに低減することが望まれている。

（強磁性金属層の酸素濃度）

本発明における「強磁性金属層の酸素濃度」は、例えば、従来のスパッタ法により作製したCoNiCr膜の場合には、250wt ppm以上であることが分かっている。強磁性金属層の酸素濃度の影響、すなわち媒体の保磁力や媒体ノイズに対する影響について調査することが望まれていた。

上述した従来のスパッタ法とは、強磁性金属層を形成する成膜室の到達真空度が 10^{-7} Torr台、強磁性金属層を形成するとき用いたArガスの不純物濃

度が 1 p p m 以上である条件下での成膜を意味する。

(金属下地層の酸素濃度)

本発明における「金属下地層の酸素濃度」は、例えば、従来のスパッタ法により作製した Cr 膜の場合には、250 w t p p m 以上であることが分かっている。金属下地層の酸素濃度の影響、すなわち金属下地層の膜厚に依存した結晶成長過程への影響、金属下地層の上に形成される強磁性金属層への影響などについて調査することが望まれていた。

上述した従来のスパッタ法の意味は、上記の「強磁性金属層の酸素濃度」の項における説明と同じである。

10

(強磁性金属層の規格化保磁力 (Hc / Hk_{grain} と表記する))

本発明における「強磁性金属層の規格化保磁力」とは、保磁力 Hc を、結晶粒の異方性磁界 Hk_{grain} で割った値であり、結晶粒の磁気的孤立性が高まる度合いを表すことが、" Magnetization Reversal Mechanism Evaluated by 15 Rotational Hysteresis Loss Analysis for the Thin Film Media" Migaku Takahashi, T. Shimatsu, M. Suekane, M. Miyamura, K. Yamaguchi and H. Yamasaki: IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 28, 1992, pp. 3285 に示されている。

従来のスパッタ法で作製した強磁性金属層の規格化保磁力は、強磁性金属層が 20 Co 基である限り、0.3 より小さな値であった。Stoner-Wohlfarth 理論によれば、結晶粒が完全に磁気的に孤立した場合、0.5 をとることが示されており、この値が規格化保磁力の上限値である。

また、J.-G. Zhu and H. N. Bertram: Journal of Applied Physics, VOL. 63, 1988, pp. 3248 には、強磁性金属層の規格化保磁力が高いということは、強磁性金属層を構成する個々の結晶粒の磁気的な相互作用が低下し、高い保磁力が実現できることが記載されている。

ここで、保磁力 Hc とは、振動試料型の磁力計 (Variable Sample Magnetometer, VSM と呼ぶ) を用いて測定した磁化曲線から求めた媒体の抗磁力である。結晶粒の異方性磁界 Hk_{grain} とは、高感度トルク磁力計を用

いて測定した回転ヒステリシス損失が完全に消失する印加磁界である。保磁力および異方性磁界とも、基体の表面上に金属下地層を介して強磁性金属層が形成される磁気記録媒体の場合は、薄膜面内で測定した値であり、基体の表面上に強磁性金属層が形成される磁気記録媒体の場合は、薄膜面内とは垂直な方向で測定した値である。

(アルミニウム合金)

本発明におけるアルミニウム合金としては、例えばアルミニウムとマグネシウムから構成される合金があげられる。現在、HD（ハードディスク）用途では、
10 アルミニウム合金を基体としたものが最も使われている。使用目的が磁気記録用途であることから、金属酸化物の含有量は少ない方が好ましい。

さらに、アルミニウム合金の表面上には、非磁性である（Ni-P）膜が、めっき法またはスパッタ法で設けられる場合が多い。その目的は、耐食性の向上と、基体の表面硬度の増加である。この（Ni-P）膜の表面には、磁気ヘッド
15 が媒体表面を摺動する際の摩擦力を低減するため、同心円状の軽微なキズ（テクスチャー）が設けられている。

アルミニウム合金を基体とした場合の課題は、基体の薄板化と、基体の表面粗さの低減である。現在、前者は0.5mmが、後者は0.5nm程度が限界とされている。

20

(ガラス)

本発明におけるガラスとしては、例えば、ガラス表面に対してイオンドーピングなどを行い強化処理したもの、ガラス自体が微結晶化した構造からなるもの等
25 かあげられる。両者とも、「割れ易い」というガラスの短所を解消する工夫がなされている。

ガラスは、アルミニウム合金に比べて表面硬度が高いため、（Ni-P）膜などを設ける必要がない点が優れている。また、基体の薄板化、基体表面の平滑性、基体の耐高温特性などの面からも有利である。

しかし、保磁力の高い磁性膜を作製するためには、成膜時の基体の表面温度を

高く、かつ基体に対してバイアスを印加しながら成膜をした方が良いことから、ガラスの表面上に非磁性層が設けられることがある。また、ガラスから磁性膜へ有害な元素の侵入を防止するため、非磁性層が配置される場合がある。あるいは、磁気ヘッドが媒体表面を摺動する際の摩擦力を低減するために、ガラスの表面上に微細な凹凸形状を有する非磁性層が配置される場合もある。

ガラスを基体とした場合の課題は、基体の薄板化と基体の割れ防止技術との両立にある。

(シリコン)

10 本発明におけるシリコンとしては、例えば、半導体分野で実績のあるシリコンウエハーをディスク形状としたもののがあげられる。

シリコンは、ガラスと同様に、表面硬度が高く、基体の薄板化が可能で、基体表面の平滑性も高く、基体の耐高温特性が良いという面で、アルミニウム合金より優れている。これらに加えて、基体表面の結晶方位や格子定数が選択できるため、その上に形成する磁性膜の結晶成長の制御性が向上すると期待されている。

15 また、アルミニウム合金と同様に、基体が導電性を有するため基体にバイアス印加が可能であり、基体内部からH₂Oなどのガス放出が少ないため成膜空間のよりクリーン化も達成できるという面からも有利である。

シリコンを基体とした場合の課題は、ガラスと同様に、基体の薄板化と基体の割れ防止技術との両立にある。

(スパッタ法)

本発明におけるスパッタ法としては、例えば、基体がターゲットの前を移動しながら薄膜が形成される搬送型と、基体をターゲットの前に固定して薄膜が形成される静止型があげられる。前者は量産性が高いため低コストな媒体の製造に有利であり、後者は基体に対するスパッタ粒子の入射角度が安定なため記録再生特性に優れる媒体の製造が可能とされている。

(金属下地層と強磁性金属層とを順次形成)

本発明における「金属下地層と強磁性金属層とを順次形成」とは、「基体の表面上に金属下地層が形成された後、その表面に強磁性金属層が形成されるまでの間には、成膜時のガス圧以上に高い圧力雰囲気に曝されることはない」ことを意味する。金属下地層の表面を大気中に曝した後、その上に強磁性金属層を形成すると、媒体の保磁力は、著しく低下してしまう（例えば、暴露なし：15000e→暴露あり：5000e以下）ことは公知である。

(成膜に用いるArガスの不純物およびその濃度)

本発明における「成膜に用いるArガスの不純物」としては、例えば、
H₂O、O₂、CO₂、H₂、N₂、C_xH_y、H、C、O、CO等があげられる。特に、膜中に取り込まれる酸素量に影響する不純物は、H₂O、O₂、CO₂、O、COと推定される。従って、本発明の不純物濃度は、成膜に用いるArガス中に含まれているH₂O、O₂、CO₂、O、COの和で表すこととする。

(高周波スパッタ法によるクリーニング処理)

本発明における「高周波スパッタ法によるクリーニング処理」としては、例えば、放電可能なガス圧空間内に置かれた基体に対して、RF (radio frequency, 13.56MHz) 電源から交流電圧を印加する手法があげられる。この手法の特長は、基体が導電性でない場合にも適用可能な点である。一般に、クリーニング処理の効果としては、基体への薄膜の密着性向上があげられる。しかし、クリーニング処理後、基体の表面上に形成される薄膜自身の膜質に及ぼす影響については不明な点が多い。

25

(金属下地層を形成する際に用いたCrターゲットの不純物およびその濃度)

本発明における「金属下地層を形成する際に用いたCrターゲットの不純物」としては、例えば、Fe、Si、Al、C、O、N、H等があげられる。特に、膜中に取り込まれる酸素量に影響する不純物は、Oと推定される。従って、本発

明の不純物濃度とは、金属下地層を形成する際に用いたCrターゲット中に含まれている酸素を示す。

(強磁性金属層を形成する際に用いたターゲットの不純物およびその濃度)

本発明における「強磁性金属層を形成する際に用いたCo基ターゲットの不純物」としては、例えば、Fe、Si、Al、C、O、N等があげられる。特に、膜中に取り込まれる酸素量に影響する不純物は、Oと推定される。従って、本発明の不純物濃度とは、強磁性金属層を形成する際に用いたターゲット中に含まれている酸素を示す。

10 (基体に負のバイアス印加)

本発明における「基体に負のバイアス印加」とは、磁気記録媒体としてCr下地膜や磁性膜を形成する際、基体に対して直流のバイアス電圧を印加することを指す。適切なバイアス電圧を印加すると、媒体の保磁力が増大することが分かっている。上述したバイアス印加の効果は、どちらか一方の膜を作製するときだけ印加した場合よりも、2層とも印加した場合のほうがより大きいことが公知である。

しかし、上記バイアス印加は、基体近傍の物体、すなわち基体支持部材や基体ホルダーにも作用する場合が多い。この結果、基体近傍の空間中にガスやダストが発生し、成膜中の薄膜に取り込まれ、各種の膜特性が不安定になるという不都合な状態が生じ易くなる。

また、基体へのバイアス印加は、以下の問題点もある。

- ①ガラスなどの非導電性基体には、適用できない。
- ②成膜された磁性膜の飽和磁束密度 (Ms) が低下する。
- ③成膜室内に、複雑な機構部を設ける必要がある。
- ④基体へのバイアス印加度合いの変化が生じやすく、その結果磁気特性にバラツキが発生しやすい。

したがって、上記バイアス印加を行わなくても、目標とする各種の膜特性を得られる作製方法が望まれている。

(金属下地層及び／または強磁性金属層を形成する成膜室の到達真空度)

本発明における「金属下地層及び／または強磁性金属層を形成する成膜室の到達真空度」は、強磁性金属層の材料によっては、保磁力の値を左右する成膜因子の1つである。特に、従来は、強磁性金属層の中にTaを含むCo基の材料では、上記の到達真空度が低い場合（例えば、 5×10^{-6} Torr以上の場合）には影響が大きいと考えられてきた。しかし、本発明では、Taを含まないCo基の材料であるCoNiCrやCoCrPtにおいても、結晶粒子間に非晶質（アモルファス）構造からなる粒界層を形成できるか否かという観点において、成膜室の到達真空度が効いていることが分かった。

10

(金属下地層及び／または強磁性金属層を形成する際の基体の表面温度)

本発明における「金属下地層及び／または強磁性金属層を形成する際の基体の表面温度」は、強磁性金属層の材料に依存せず、保磁力の値を左右する成膜因子の1つである。基体が損傷しない範囲であれば、高い表面温度で成膜をした方がより高い保磁力を実現できる。基体の損傷とは、そり、膨れ、割れ等の外的変化や、磁化の発生、発ガス量の増加等の内的変化を意味する。

しかし、高い基体の表面温度を実現するためには、一般的に何らかの加熱処理を、成膜室又はその前室で行う必要がある。この加熱処理は、基体近傍の空間中にガスやダストが発生し、成膜中の薄膜に取り込まれ、各種の膜特性が不安定になるという不都合な面をもっている。

また、高い基体の表面温度は、以下の問題点もある。

- ①NiP／Al基体における非磁性NiP層が磁化発生する。
- ②基体において歪が発生する。
- ③ガラスなどの熱伝導率が低い基体では、基体温度を上げたり、保持することが難しい。

したがって、上記加熱処理を行わないか、若しくは、より低温加熱処理でも、目標とする各種の膜特性を得られる作製方法が望まれている。

(基体の表面粗さ、Ra)

本発明における基体の表面粗さとしては、例えば、ディスク形状からなる基体表面を、半径方向に測定した場合の、平均中心線粗さ R_a があげられる。測定器としては、RANK TAYLOR HOBSON 社製 TALYSTEP を用いた。

5 基体が停止状態から回転を開始した場合や、その逆の場合には、磁気記録媒体と磁気ヘッドの表面同士が接触及び摺動する (Contact Start Stop, CSS と呼ぶ)。

この時、磁気ヘッドの吸着や摩擦係数の上昇を抑えるため、 R_a は大きい方が好ましい。一方、基体が最大の回転数に達した場合には、磁気記録媒体と磁気ヘッドとの間隔、すなわち磁気ヘッドの浮上量を確保する必要があるので、 R_a は小さい方が望ましい。

従って、基体の表面粗さ、 R_a の最大値と最小値は、上述した理由と、磁気記録媒体に対する要求スペックから適宜決定される。例えば、磁気ヘッドの浮上量が、2 μ inch の場合は、 $R_a = 6 \text{ nm} \sim 8 \text{ nm}$ である。

15 しかし、さらに高記録密度化を図るためにには、磁気ヘッドの浮上量 (記録再生動作をする際、磁気ヘッドが磁気記録媒体の表面上から離れている距離) をより小さくする必要がある。この要望に答えるためには、磁気記録媒体の表面をより平坦化することが大切となる。この理由から、基体の表面粗さは、より小さなものが望ましい。

20 したがって、基体の表面粗さがより小さな場合でも、目標とする各種の膜特性を得られる作製方法が望まれている。

(テクスチャ処理)

本発明におけるテクスチャ処理としては、例えば、機械的な研磨による方法、25 化学的なエッティングによる方法、物理的な凹凸膜の付与による方法などがあげられる。特に、磁気記録媒体の基体として、最も広く使われているアルミニウム合金基体の場合は、機械的な研磨による方法が採用されている。例えば、アルミニウム合金基体の表面に設けた (Ni - P) 膜に対して、研削用の塗料が表面に接着してあるテープを、回転する基体に押しつけることにより、同心円状に軽微な

キズを付与する方法がある。この方法では、研削用の塗粒を、テープから遊離させて用いる場合もある。

しかし、上記「基体の表面粗さ」の項で述べた理由から、上記テクスチャ処理を行わないか、若しくは、より軽微なテクスチャ形状でも、目標とする各種の膜特性を得られる作製方法が望まれている。

(複合電解研磨処理)

本発明における複合電解研磨処理としては、例えば、磁性膜などを形成する際に用いる真空チャンバーの内壁に対して、クロム酸化物を生成物とする酸化不動態膜を設ける処理があげられる。この場合、真空チャンバーの内壁をなす材料としては、例えばSUS316L等が好ましい。この処理によって、真空チャンバーの内壁からのO₂、H₂Oの放出量を低減できるため、作製した薄膜中への酸素取り込み量をより一層低減することが可能である。

本発明で使用した、アネルバ製のマグネットロンスパッタ装置（型番ILC3013：ロードロック式静止対向型）は、全ての真空チャンバー（仕込／取り出し室、成膜室、クリーニング室）の内壁が上述の処理を行っている。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の磁気記録媒体を説明する概略図である。

図2は、実施例1に係る条件3の磁気記録媒体を、積層した薄膜の断面方向に組成分析した結果である。

図3は、図2における α -rich層と β -rich層が積層された付近の拡大図である。

図4は、実施例1に係る条件2の磁気記録媒体を、積層した薄膜の断面方向に組成分析した結果である。

図5は、実施例1に係る条件1の磁気記録媒体を、積層した薄膜の断面方向に組成分析した結果である。

図6は、図3に示した α -rich層のNi (2p3/2) 及びP (2p) の回折強度の測定結果を示すグラフである。

図7は、図3に示した β -rich層のC(1s)の回折強度の測定結果を示すグラフである。

図8は、実施例1に係る条件1～条件4の磁気記録媒体を、薄膜X線回折法を用いて調べた結果である。

5 図9は、実施例2に係る α -rich層の膜厚 t_α と β -rich層の膜厚 t_β の和、すなわち $(t_\alpha + t_\beta)$ と、作製した媒体の保磁力との関係を示すグラフである。

10 図10は、実施例3に係る α -rich層の膜厚 t_α と β -rich層の膜厚 t_β の比、すなわち (t_α / t_β) と、作製した媒体の保磁力との関係を示すグラフである。

図11は、従来の磁気記録媒体を説明する概略図である。

(符号の説明)

1 基体、

15 2 Al基板、

3 非磁性(Ni-P)層、

4 Cr下地層、

5 強磁性金属層、

6 保護膜、

20 11 Si基板、

12 α -rich層、

13 β -rich層、

14 Cr下地層、

15 強磁性金属層。

25

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例をあげて本発明をより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されることはない。

(実施例 1)

本例では、基体と金属下地層の間に、少なくともニッケル (Ni) 及びリン (P) のメタルとオキサイドからなる α -rich 層と、少なくともエスチル基を有する β -rich 層とを設けた効果について示す。

5 この効果を確認するため、基体として Si 基板 (表面粗さ Ra = 0.5 nm) を用い、基体と金属下地層の間に、従来媒体と同様に何も設けない場合 (条件 1) 、 α -rich 層のみ設ける場合 (条件 2) 、 α -rich 層と β -rich 層を両方設ける場合 (条件 3) を調べた。また、条件 3 のみ表面粗さが大きな Si 基板 (Ra = 15 nm) を用いた場合 (条件 4) も検討した。

10 但し、 α -rich 層と β -rich 層を形成する成膜室の到達真空度は 10^{-9} Torr 台に、 α -rich 層の膜厚は 3 nm に、 β -rich 層は 5 nm に固定した。

後述するとおり、金属下地層及び強磁性金属層を形成する条件は、全て固定して行った。

15 図 1 は、上記条件 3 に相当する磁気記録媒体の一例として、ハードディスクを説明する概略図である。図 1 において、図 1 (a) は磁気記録媒体全体の斜視図、図 1 (b) は図 1 (a) の A-A' 部分の断面図である。

基体 11 としては、表面がテクスチャ処理された Si 基板を用いている。そして、この基体 11 の上には、 α -rich 層 12、 β -rich 層 13、 Cr 下地層 14、 強磁性金属層 15 が積層されている。なお、本例において、強磁性金属層 15 の上に保護層を設けなかった理由は、上記効果に何等影響を与えないからである。

以下では、図 1 に示した条件 3 の磁気記録媒体の作製方法について説明する。

条件 1 の場合は α -rich 層と β -rich 層を、条件 2 の場合は β -rich 層を作製せずに次工程を行ったものとする。また、条件 4 は、表面粗さの大きな基体を用いた点のみ条件 3 と異なるものとする。

まず、基体の表面上に α -rich 層と β -rich 層を形成する第 1 工程について説明する。但し、本工程完了後の基体は、到達真空度が 10^{-9} Torr 台にあるバッファ室を介して、後述する第 2 工程の成膜室 3 (金属下地層を形

成)に移動させた。

本例の第1工程に用いた成膜装置は、3つの真空チャンバー(仕込/取り出し室(兼クリーニング室)、成膜室1(α -rich層を形成)、成膜室2(β -rich層を形成))からなり、これらの内壁は全て複合電解研磨処理がしてある。表1は、本例の α -rich層と β -rich層を作製する時の成膜条件である。

【表1】

10	項目	設定値
15	①基体の材質	シリコン基板(膜形成面は、 Si(100)又はSi(111))
15	②基体の直径および形状	89mm、ディスク形状
20	③基体の表面形状	テクスチャ付き、 $R_a = 0.5 \text{ nm}$
20	④到達真空度 (Torr)	10^{-9} 台 (全室とも同じ)
20	⑤ガス上昇率 (Torr 1 sec)	$\leq 5 \times 10^{-7}$ (全室とも同じ)
25	成膜室1	
25	⑥Arガス中の不純物濃度	10 ppb
25	⑦O ₂ ガス中の不純物濃度	1 ppm
25	⑧ガスの混合比率	Arガス:O ₂ ガス=9:1
25	⑨混合ガスの圧力 (mTorr)	2
25	⑩基体表面の保持温度 (°C)	100
25	⑪ターゲットの材料 (at%)	Ni ₃ P
25	⑫作製した膜厚 (nm)	3

成膜室 2 >	
⑬原料ガス	脂肪族エステル (C ₁₂ ~C ₁₆)
⑭基体表面の保持温度 (°C)	100
⑮露呈時間 (秒)	10
⑯作製した膜厚 (nm)	5

以下に、本例の α -rich 層及び β -rich 層の作製方法について、手順を追って説明する。以下の括弧付き番号は、その手順を表す。

(1) 基体としては、内／外径が 25 mm / 89 mm、厚さが 1. 27 mm のディスク形状をした Si 基板を用いた。Si 基板の表面には、機械的な手法で同心円状の軽微なキズ (テクスチャー) が付いており、ディスク半径方向に走査したときの基体の表面粗さは、Ra = 0. 5 nm であった。

(2) 上記基体は、後述する成膜の前に、機械的および化学的な手法による洗浄処理と、熱風などによる乾燥処理がなされた。

(3) 上記の乾燥処理が済んだ基体を、スパッタ装置の仕込み室に配置された材質がアルミからなる基体ホルダーにセットした。仕込み室の内部を、真空排気装置によって、到達真空度が 3×10^{-9} Torr まで排気した後、基体に対して、赤外線ランプを用いて、250 °C、5 分間の加熱処理をした。

(4) 仕込み室から α -rich 層作製用の成膜室 1 に、前記の基体ホルダーを移動した。移動した後の基体は、赤外線ランプにて、100 °C に加熱保持した。但し、成膜室 1 は、事前に到達真空度を 3×10^{-9} Torr まで排気して用いた。また、前記の基体ホルダー移動後は、仕込み室と成膜室 1 の間にドアバルブは閉じた。使用した Ni₃P ターゲットの不純物濃度は 1 ppm であった。

(5) 成膜室 1 の中に、Ar ガスと O₂ ガス からなる混合ガスを導入し、成膜室 1 のガス圧を 2 mTorr とした。使用した Ar ガスに含まれる不純物濃度は 10 ppb に、O₂ ガスに含まれる不純物濃度は 1 ppm に固定した。

(6) Ni₃P ターゲットに直流電源から電圧 200 W を印加してプラズマを発生させた。その結果、Ni₃P ターゲットはスパッタされ、ターゲットと平行し

て対向する位置にある基体の表面上に、膜厚3 nmの α -rich層を形成した。

(7) α -rich層を形成した後、成膜室1から β -rich層作製用の成膜室2に、前記の基体ホルダーを移動した。移動した後も基体は、赤外線ランプにて、100°Cに加熱保持した。但し、成膜室2は、事前に到達真空度を 3×10^{-9} Torrまで排気して用いた。また、前記の基体ホルダー移動後は、成膜室1と成膜室2の間にあるドアバルブは閉じた。

(8) 別途加熱処理してガス化した脂肪族エステル($C_{12} \sim C_{16}$)を、基体近傍に配設されたノズルを通して、基体表面に噴出させることによって、膜厚5 nmの β -rich層を形成した。膜厚は、上記ガスに基体を露呈する時間によって制御した。

(9) β -rich層を形成した後、成膜室2から、第1工程と第2工程を繋ぐバッファ室に、前記の基体ホルダーを移動した。移動した後の基体は、赤外線ランプにて、250°Cに加熱保持した。但し、バッファ室は事前に到達真空度が 3×10^{-9} Torrまで排気しており、前記の基体ホルダー移動後は、成膜室2とバッファ室の間にあるドアバルブは閉じた。

以下では、第1工程終了後の基体の表面上に、金属下地層、強磁性金属層、及び保護層を形成する第2工程について説明する。

本例の第2工程に用いた成膜装置は、アネルバ製のマグネットロンスパッタ装置（型番ILC3013：ロードロック式静止対向型）であり、全ての真空チャンバー（バッファ室、成膜室3（金属下地層を形成）、成膜室4（強磁性金属層を形成））の内壁は、複合電解研磨処理がしてある。表2は、本例の第2工程の各層を作製する時の成膜条件である。

【表2】

項目	設定値
①到達真空度 (Torr)	10^{-9} 台 (全室とも同じ)

	②Arガス中の不純物濃度	10 ppb	(全室とも同じ)	
	③Arガス圧 (mTorr)	2	(全室とも同じ)	
	④基体表面の保持温度 (°C)	250	(全室とも同じ)	
5	⑤ターゲットの材料 (at%)	Cr, Co _{62.5} Ni ₃₀ Cr _{7.5}		
	⑥ターゲットの直径 (inch)	6		
	⑦ターゲット中の不純物濃度	120 (Cr), 20 (CoNiCr)		
		(ppm)		
10	⑧ターゲットと基体との間隔	35	(Cr, CoNiCr)	
		(mm)		
	⑨ターゲットへの投入パワー	直流200 (Cr, CoNiCr)		
		(W)		
	⑩成膜時に基体へ印加した	200 (Cr)		
	直流バイアス (-Volt)	300 (CoNiCr)		
15	⑪作製した膜厚	(nm)	50 (Cr)	
			40 (CoNiCr)	

以下に、本例の第2工程の作製方法について、手順を追って説明する。以下の括弧付き番号は、その手順を表す。

(10) バッファ室からCr膜作製用の成膜室3に、前記の基体ホルダーを移動した。移動した後も基体は、赤外線ランプにて、250°Cに加熱保持した。但し、成膜室3は、事前に到達真空度を 3×10^{-9} Torrまで排気して用いた。また、前記の基体ホルダー移動後は、バッファ室と成膜室3の間にあるドアバルブは閉じた。使用したCrターゲットの不純物濃度は120 ppmであった。

(14) 成膜室3の中にArガスを導入し、成膜室3のガス圧を2 mTorrとした。使用したArガスに含まれる不純物濃度は、10 ppbに固定した。

(15) Crターゲットに直流電源から電圧200Wを印加してプラズマを発生

させる。その結果、Crターゲットはスパッタされ、ターゲットと平行して対向する位置にある基体の表面上に、膜厚50nmのCr層を形成した。

(16) Cr層を形成した後、成膜室3からCoNiCr膜作製用の成膜室4に、前記の基体ホルダーを移動した。移動した後も基体は、赤外線ランプにて、

5 250°Cに加熱保持した。但し、成膜室4は、事前に到達真空度を 3×10^{-9} Torrまで排気して用いた。また、前記の基体ホルダー移動後は、成膜室3と成膜室4の間にあるドアバルブは閉じた。使用したターゲット組成は、6.2.

5 at%Co, 30 at%Ni, 7.5 at%Crであり、ターゲットの不純物濃度は20ppmであった。

10 (17) 成膜室4の中にArガスを導入し、成膜室4のガス圧を2mTorrとした。使用したArガスに含まれる不純物濃度は、10ppbに固定した。

(18) CoNiCrターゲットに直流電源から電圧200Wを印加してプラズマを発生させる。その結果、CoNiCrターゲットはスパッタされ、ターゲットと平行して対向する位置にあるCr層付き基体の表面上に、膜厚40nmのCoNiCr層を形成した。

(19) CoNiCr層を形成した後、成膜室4から取り出し室に、前記の基体ホルダーを移動した。その後、取り出し室にN₂ガスを導入して大気圧としてから基体を取りだした。上記(1)～(19)の工程により、層構成が、Si基板/α-rich層/β-rich層/Cr金属下地層/CoNiCr強磁性金属層である磁気記録媒体を作製した。

尚、ターゲットには、不純物を極力抑えたものを用いた。Cr形成用のターゲットの不純物は、Fe:88, Si:34, Al:10, C:60, O:120, N:60, H:1.1 (wt ppm)である。また、強磁性金属層形成用のターゲット組成は、Ni:29.2 at%, Cr:7.3 at%, Co:balであり、不純物はFe:27, Si:10, Al:10, C:30, O:20, N:10 (wt ppm)である。

図2～図5は、角度分解X線光電子分光(ARXPS: Angle Resolved X-ray Photo Spectroscopy)装置を用いて、磁気記録媒体の組成分析を、積層した薄膜の断面方向にAr⁺エッ칭

グ (0.5 kV - 10 mA) を 15 秒間隔で行った結果である。図 2 と図 3 は、 α -rich 層と β -rich 層を導入した条件 3 の磁気記録媒体である。図 3 は、図 2 における α -rich 層と β -rich 層が積層された付近の拡大図である。図 4 は、 α -rich 層のみ導入した条件 2 の磁気記録媒体である。図 5 は、従来媒体と同様に、 α -rich 層及び β -rich 層とも設けない条件 1 の磁気記録媒体である。

図 2 及び図 3 から、条件 3 の場合は、Si 基体の表面上に α -rich 層が、 α -rich 層の表面上に β -rich 層が順次積層された上に、Cr 層と Co 合金層がさらに形成されている状態が明らかに確認できた。また、条件 2 (図 10 4) の場合は、Si 基体の表面上に、 α -rich 層を介して、Cr 層と Co 合金層が順次積層されている状態が確認された。

これに対して、条件 4 の場合 (基体の表面粗さが大きい場合) は、観測する場所によって、図 3 又は図 4 に相当する 2 種類の断面プロファイルが観測された。

図 6 は、図 3 に示した α -rich 層の Ni (2p3/2) 及び P (2p) の回折強度を調べた結果であり、図 7 は、図 3 に示した β -rich 層の C (1s) の回折強度を調べた結果である。

図 6 から、 α -rich 層は、少なくともニッケル (Ni) 及びリン (P) のメタル (metal) とオキサイド (oxide) から構成されていると判断した。また、図 7 から、 β -rich 層は少なくともエステル基 (-C(=O)-O-) を有していることが分かった。

表 3 は、上述した条件 1 ~ 4 の磁気記録媒体の保磁力の測定結果である。各条件ごとに、ディスク基体上から 10 個の試料を取り出し、各試料のバラツキも調べた。

【表 3】

条件	Ra (nm)	α -rich 層 + β -rich 層	保磁力 (Oe)
----	------------	------------------------------------	-------------

1	0.5	なし	なし	1250~1370
2	0.5	あり	なし	1430~1640
3	0.5	あり	あり	2250~2400
5	4	15	あり	1680~2120

表3から、条件3と条件4の場合は、条件1及び条件2に比べて、高い保磁力がえられることが分かった。この実験結果から、基体と金属下地層の間に、少な
10 くともニッケル(Ni)及びリン(P)のメタル(metal)とオキサイド
(oxide)からなる α -rich層と、少なくともエスチル基を有する β -
rich層を設けたことで、保磁力が増大すると判断した。

また、基体上において、 α -rich層と β -rich層の2層分離が明確で
あり、面内分布することなく作製された条件3の方が、面内分布のある条件4よ
り保磁力の値はさらに高まり、かつ、そのバラツキも小さくなることが分かっ
た。この実験結果から、面内分布がない状態、すなわち、磁気記録媒体の層構成
が、基体/ α -rich層/ β -rich層/金属下地層/強磁性金属層 である場合には、安定した面内磁気記録が可能となるため、より好ましいと判断し
た。

20 図8は、条件1~条件4の磁気記録媒体を、薄膜X線回折法を用いて調べた結果である。図8(a)は条件1、図8(b)は条件2、図8(c)は条件4、図
8(d)は条件3の場合を示した。

条件1(α -rich層、 β -rich層とも無し)の場合、金属下地層と強
磁性金属層の結晶配向は、Cr(110)とCoNiCr(101)であった。
一方、条件2(α -rich層のみ有り)の場合には、Cr(200)と
CoNiCr(110)に結晶配向が変化した。

これらに対して、条件4(α -rich層、 β -rich層とも有り、かつ基
体の表面粗さ大)の場合、条件2とほぼ同じ結晶配向を示したが、その回折ピー
クの強度は小さくなつた。さらに、条件3(α -rich層、 β -rich層と

もあり、かつ基体の表面粗さ小さいでは、条件2に相当する条件4より弱い回折ビークと、条件1に相当する弱い回折ビークとが両方観測された。

条件3と条件4の結果から、基体と金属下地層の間に、 α -rich層と β -rich層を設けた場合には、強磁性金属層の結晶がランダム配向する傾向があると判断した。この傾向は、基体の表面粗さが小さいほど強くなった。そして、 α -rich層と β -rich層の積層が、面内分布がない状態となったとき最大となり、面内方向の保磁力も最大値をとることが確認された。

本例では、 α -rich層、 β -rich層、金属下地層、及び、強磁性金属層を形成する成膜室の到達真空度を全て 10^{-9} Torr台とした。従来の磁気記録媒体が形成される成膜室の到達真空度(10^{-7} Torr台)における、 α -rich層及び β -rich層を設ける効果は、以下のとおりであることが別途確認された。

(イ) α -rich層及び β -rich層を形成する成膜室の到達真空度のみ 10^{-7} Torr台とした場合には、各層の含有酸素量が増えてしまい、その上に形成したCr層とCoNiCr膜の結晶配向は、条件1と同じCr(110)とCoNiCr(101)であった。その結果、保磁力の最大は1300Oe程度のかなり低い値を示した。

(二) 金属下地層及び強磁性金属層を形成する成膜室の到達真空度のみ 10^{-7} Torr台とした場合には、各層の含有酸素量が100 ppmを越えた値となつた。この場合のCr層とCoNiCr膜の結晶配向は、条件2と同じCr(200)とCoNiCr(110)であり、保磁力の最大は1500Oe程度の低い値を示した。

(ハ) α -rich層、 β -rich層、金属下地層、及び、強磁性金属層を形成する成膜室の到達真空度を全て 10^{-8} Torr台とした場合、Cr層とCoNiCr膜の結晶配向は、条件4に近い状態となつた。すなわち、弱いCr(200)と弱いCoNiCr(110)が観測された。この場合の保磁力は、1800Oe程度であった。

上記(イ)～(ハ)の実験結果から、到達真空度が低いほど、 α -rich層及び β -rich層を設ける効果が高いことが分かった。

また、本発明では、エステル基を有する β -rich 層を形成するために、原料ガスとして、イソフタル酸をガス化したものを用いた。しかし、原料ガスは、 β -rich 層を構成する有機分子がエステル基さえもてば、何れの材料でも構わない。ただし、金属下地層や強磁性金属層を形成するときの加熱処理に耐えなければ、薄膜形態を維持できない。したがって、エステル基を有する β -rich 層は、前記金属下地層又は前記強磁性金属層を形成するときの基体温度より高い融点をもつ有機分子で形成する必要がある。また、前記金属下地層又は／及び前記強磁性金属層を作製するときの前記基体の温度は、前記 β -rich 層を形成する有機分子の融点より低くすることが重要であると判断した。

さらに、本発明では、基体として Si 基板を用いたが、 α -rich 層及び β -rich 層を導入すれば、基板材質に依存しないことが別途確認された。但し、 α -rich 層及び β -rich 層を設ける効果は、基体の表面粗さが小さいとき最も高まるところから、表面平坦性に優れるものが好ましい。その具体例としては、アルミニウム、チタン及びその合金、ガラス、カーボン、セラミック、プラスチック、樹脂及びその複合体、及びこれらの表面に異種材質の非磁性膜をスパッタ法、蒸着法、めっき法等により表面コーティング処理を行ったものが挙げられる。

(実施例 2)

本例では、 α -rich 層の膜厚 t_α と β -rich 層の膜厚 t_β の和、すなわち $(t_\alpha + t_\beta)$ を変化させた点が実施例 1 と異なる。 $(t_\alpha + t_\beta)$ が、0 ~ 25 nm の範囲の場合を検討した。このとき、 α -rich 層の膜厚 t_α と β -rich 層の膜厚 t_β の比率は、 $(t_\alpha / t_\beta) = 3 / 5$ に固定した。

他の点は、実施例 1 の条件 3 と同様とした。

図 9 は、本例の磁気記録媒体の保磁力の測定結果である。図 9 から、 $(t_\alpha + t_\beta)$ が、3 nm 以上 12 nm 以下にあるとき、従来媒体 (α -rich 層と β -rich 層がない場合、すなわち横軸が 0 の場合) より 25 % 以上も高い、20000 Oe を越える保磁力をもつ磁気記録媒体が安定して形成できた。

(実施例 3)

本例では、 α -rich層の膜厚 t_α と β -rich層の膜厚 t_β の比率、すなわち (t_α/t_β) を変化させた点が実施例1と異なる。 (t_α/t_β) が、0~2の範囲の場合を検討した。このとき、 α -rich層の膜厚 t_α と β -rich層の膜厚 t_β の和は、 $(t_\alpha+t_\beta) = 8\text{ nm}$ に固定した。

他の点は、実施例1の条件1と同様とした。

図10は、本例の磁気記録媒体の保磁力の測定結果である。図10から、 (t_α/t_β) が、0より大きく、1以下の範囲にあるとき、 α -rich層と β -rich層がない場合（横軸が0の位置に表示）より25%以上も高い、
10 2000 Oeを越える保磁力をもつ磁気記録媒体が安定して得られた。

(実施例 4)

本例では、金属下地層を介さずに、基体と強磁性金属層の間に、少なくともニッケル(Ni)及びリン(P)のメタルとオキサイドからなる α -rich層と、少なくともエステル基を有する β -rich層が設けた効果について示す。

強磁性金属層としては $\text{Co}_{85}\text{Cr}_{15}$ (at%)を用いた。

この効果を確認するため、基体としてSi基板(表面粗さ $R_a = 0.5\text{ nm}$)を用い、基体と強磁性金属層の間に、従来媒体と同様に何も設けない場合(条件5)、 α -rich層のみ設ける場合(条件6)、 α -rich層と β -rich層を両方設ける場合(条件7)を調べた。また、条件7のみ表面粗さが大きなSi基板($R_a = 15\text{ nm}$)を用いた場合(条件8)も検討した。

但し、 α -rich層と β -rich層を形成する成膜室の到達真空度は 10^{-9} Torr 台に、 α -rich層の膜厚は3 nmに、 β -rich層は5 nmに固定した。

25 他の点は実施例1と同様とした。

表4は、磁気記録媒体の表面に対して垂直方向の保磁力を調べた結果である。各条件ごとに、ディスク基体上から10個の試料を取り出し、各試料のバラツキも調べた。

【表4】

条件	保磁力 (Oe)
5	1600~1650
6	1700~2100
7	2400~2600
8	2050~2300

10

実施例1と同様に、X線光電子分光 (XPS: X-ray Photo Spectroscopy) 装置を用いて、条件5~8の磁気記録媒体の組成分析を、積層した薄膜の断面方向に行い、以下のことが判明した。

(1) 条件6の場合は、Si基体の表面上に、 α -rich層を介して、Cr層とCo合金層が順次積層されている状態が確認された。

(2) 条件7の場合は、Si基体の表面上に α -rich層が、 α -rich層の表面上に β -rich層が順次積層された上に、Cr層とCo合金層がさらに形成されている状態が明らかに確認できた。

(3) 条件8の場合 (基体の表面粗さが大きい場合) は、観測する場所によって、条件6と条件7に相当する2種類の断面プロファイルが観測された。

また、条件7の α -rich層に対して、Ni (2p3/2) 及びP (2p) の回折強度を調べた結果、ニッケル (Ni) 及びリン (P) のメタル (metal) とオキサイド (oxide) に由来するピークが観測された。一方、条件7の β -rich層に対して、C (1s) の回折強度を調べた結果、エステル基 (-C (=O) -O-) に由来するピークが観測された。

表4から、条件7と条件8の場合は、条件5及び条件6に比べて、高い保磁力がえられることが分かった。この実験結果から、基体と強磁性金属層の間に、少なくともニッケル (Ni) 及びリン (P) のメタル (metal) とオキサイド (oxide) からなる α -rich層と、少なくともエステル基を有する β -

α -rich層を設けたことで、保磁力が増大すると判断した。

また、基体上において、 α -rich層と β -rich層の2層分離が明確であり、面内分布することなく作製された条件7の方が、面内分布のある条件8より保磁力の値はさらに高まり、かつ、そのバラツキも小さくなることが分かった。この実験結果から、面内分布がない状態、すなわち、磁気記録媒体の層構成が、基体/ α -rich層/ β -rich層/強磁性金属層 である場合には、安定した垂直磁気記録が可能となるため、より好ましいと判断した。

産業上の利用可能性

10 本発明は、 α -rich層と β -rich層とを導入することで、基体の材質に依存せず、高い保磁力が安定して得られる磁気記録媒体を提供することができる。

また、本発明は、 α -rich層と β -rich層を安定して作製することにより、高い保磁力の強磁性金属層を有する磁気記録媒体が容易に形成できる製造

15 方法を提供することができる。

請求の範囲

1. 基体の表面上に、少なくともCrからなる金属下地層を介してCo合金からなる強磁性金属層が配設され、かつ、該金属下地層又は／及び該強磁性金属層の酸素濃度が100wtppm以下である磁化反転を利用した磁気記録媒体において、該基体と該金属下地層の間に、少なくともニッケル(Ni)及びリン(P)のメタルとオキサイドからなる α -rich層と、少なくともエステル基を有する β -rich層が設けてあることを特徴とする磁気記録媒体。
2. 請求項1に記載の磁気記録媒体において、該磁気記録媒体の層構成が、基体/ α -rich層/ β -rich層/金属下地層/強磁性金属層であることを特徴とする磁気記録媒体。
3. 基体の表面上に、少なくともCo合金からなる強磁性金属層が配設され、かつ、該強磁性金属層の酸素濃度が100wtppm以下である磁気記録媒体において、該基体と該強磁性金属層の間に、少なくともニッケル(Ni)及びリン(P)のメタルとオキサイドからなる α -rich層と、少なくともエステル基を有する β -rich層が設けてあることを特徴とする磁気記録媒体。
4. 請求項3に記載の磁気記録媒体において、該磁気記録媒体の層構成が、基体/ α -rich層/ β -rich層/強磁性金属層であることを特徴とする磁気記録媒体。
5. 前記 α -rich層の膜厚 t_α と前記 β -rich層の膜厚 t_β との和が、 $3\text{nm} \leq (t_\alpha + t_\beta) \leq 12\text{nm}$ であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。
6. 前記 α -rich層の膜厚 t_α と前記 β -rich層の膜厚 t_β との比が、 $0 < (t_\alpha / t_\beta) \leq 1$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。
7. 前記エステル基を有する β -rich層が、前記金属下地層及び前記強磁性金属層を形成するときの基体温度より高い融点をもつ有機分子であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。
8. 請求項1乃至7のいずれか1項に記載の磁気記録媒体の製造方法において

て、前記 α -rich層、前記 β -rich層、前記金属下地層、及び、前記強磁性金属層を形成する成膜室の到達真空度が、 10^{-9} Torr台以下であることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

9. 前記金属下地層又は／及び前記強磁性金属層を作製するときの前記基体の
5 温度が、前記 β -rich層を形成する有機分子の融点より低いことを特徴とする
請求項 8 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

10

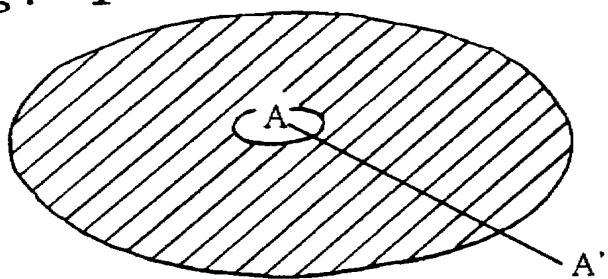
15

20

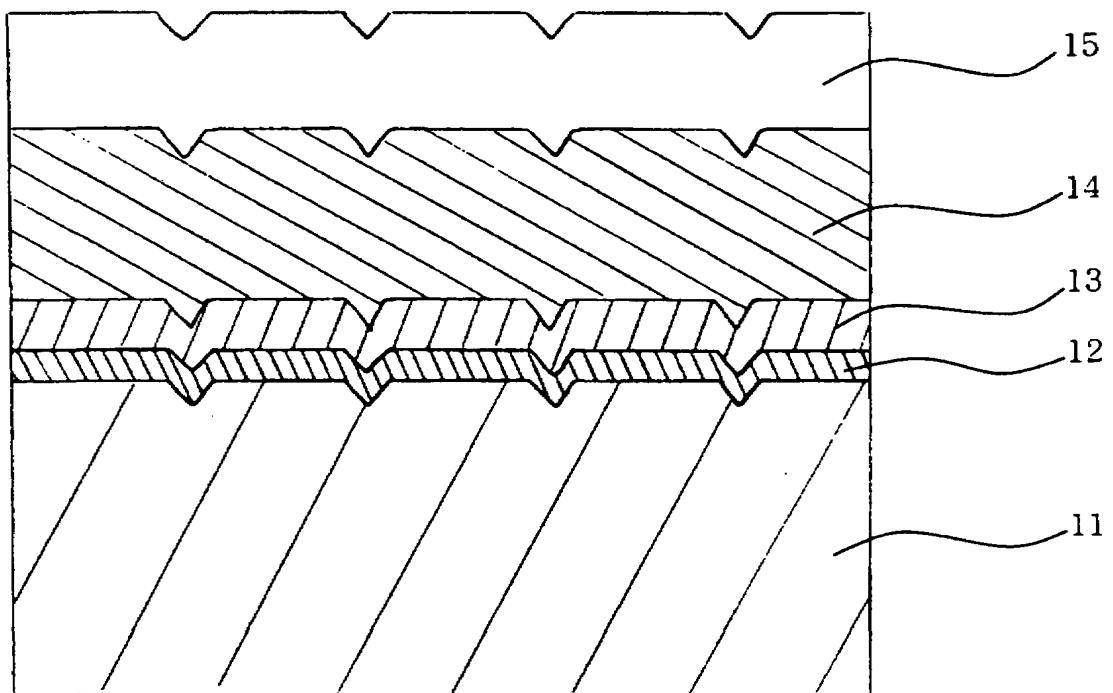
25

1/11

Fig. 1

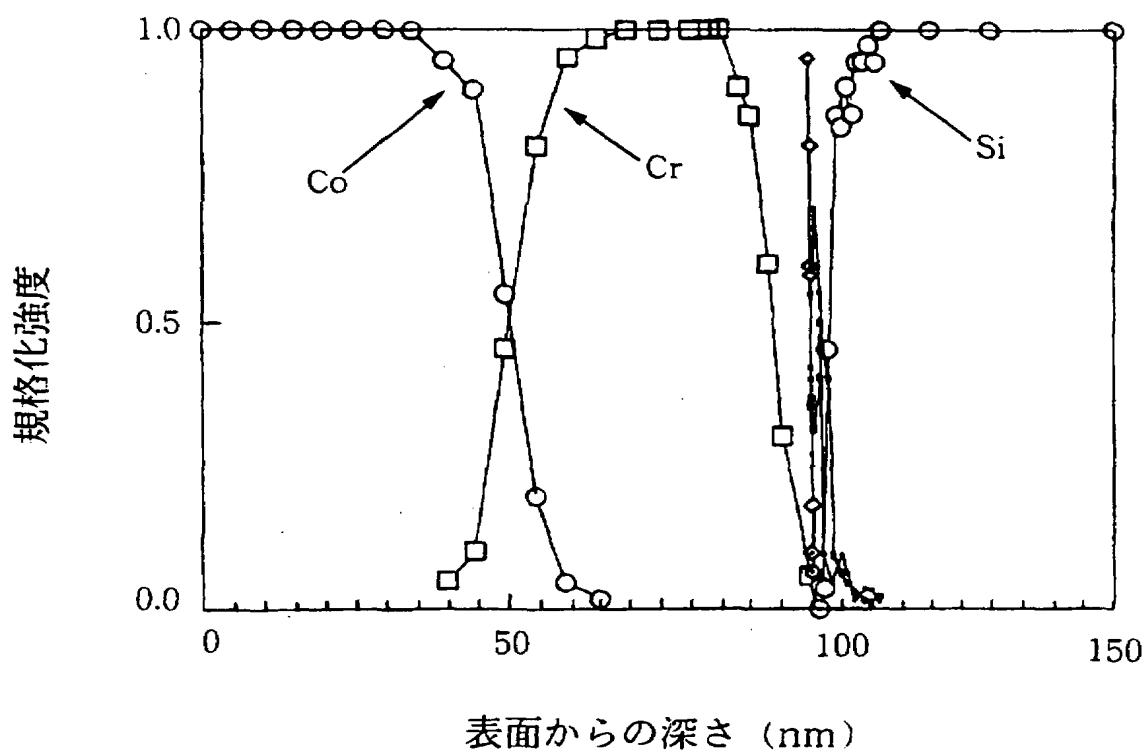


(a)



(b)

Fig. 2



3/11

F i g . 3

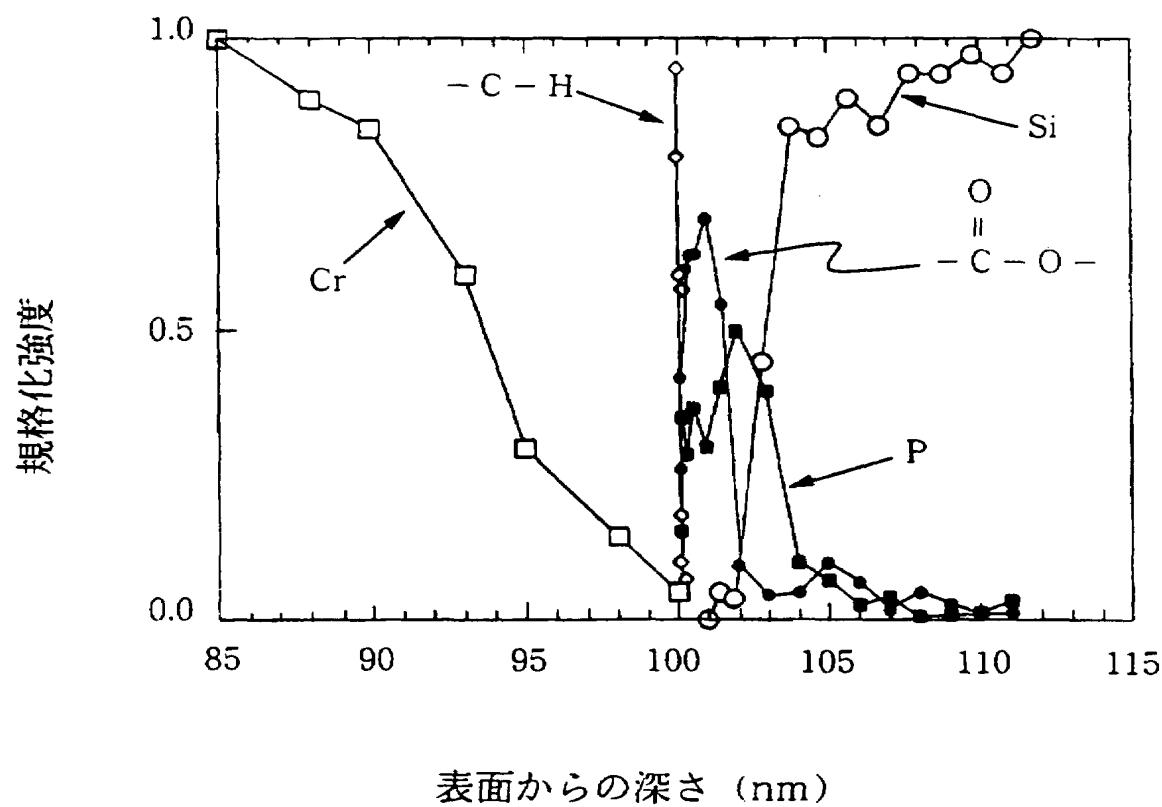


Fig. 4

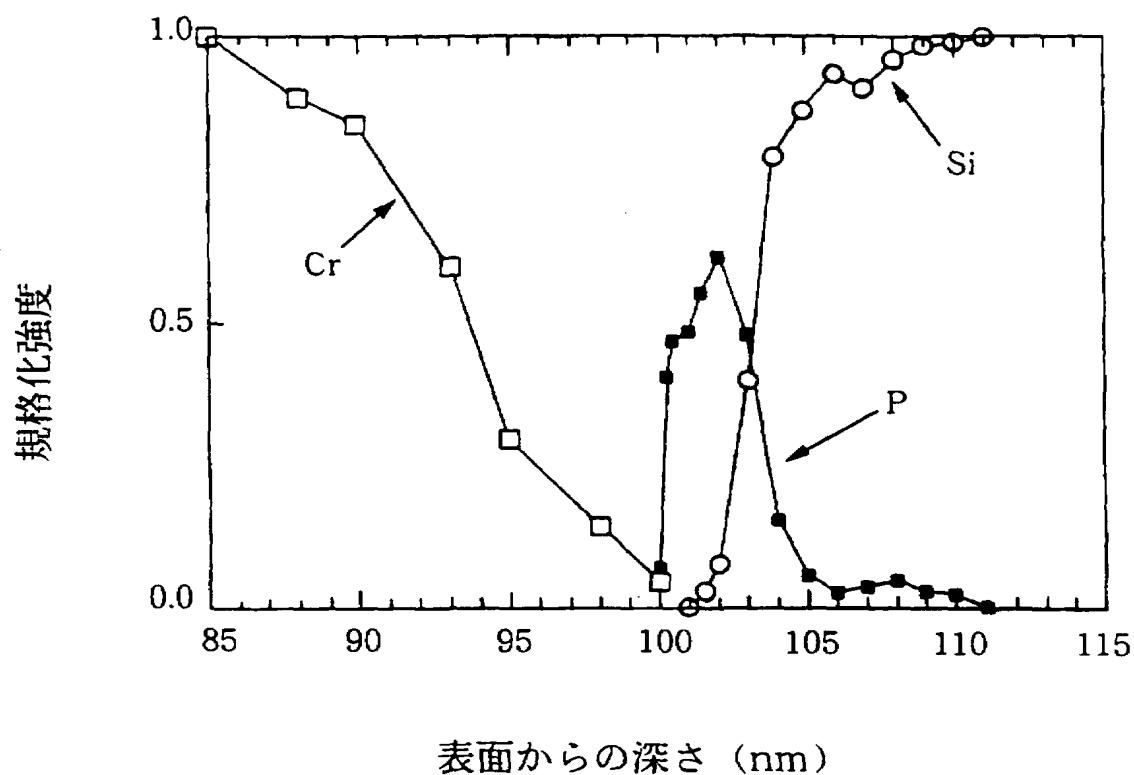


Fig. 5

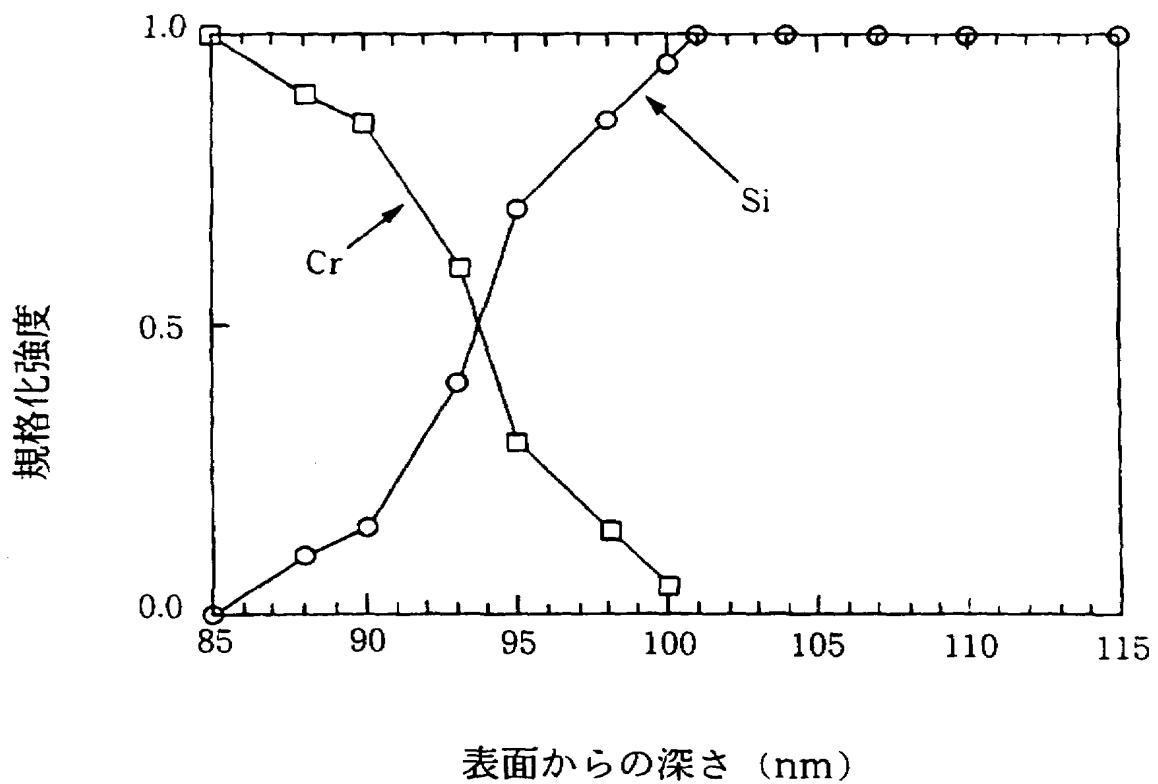
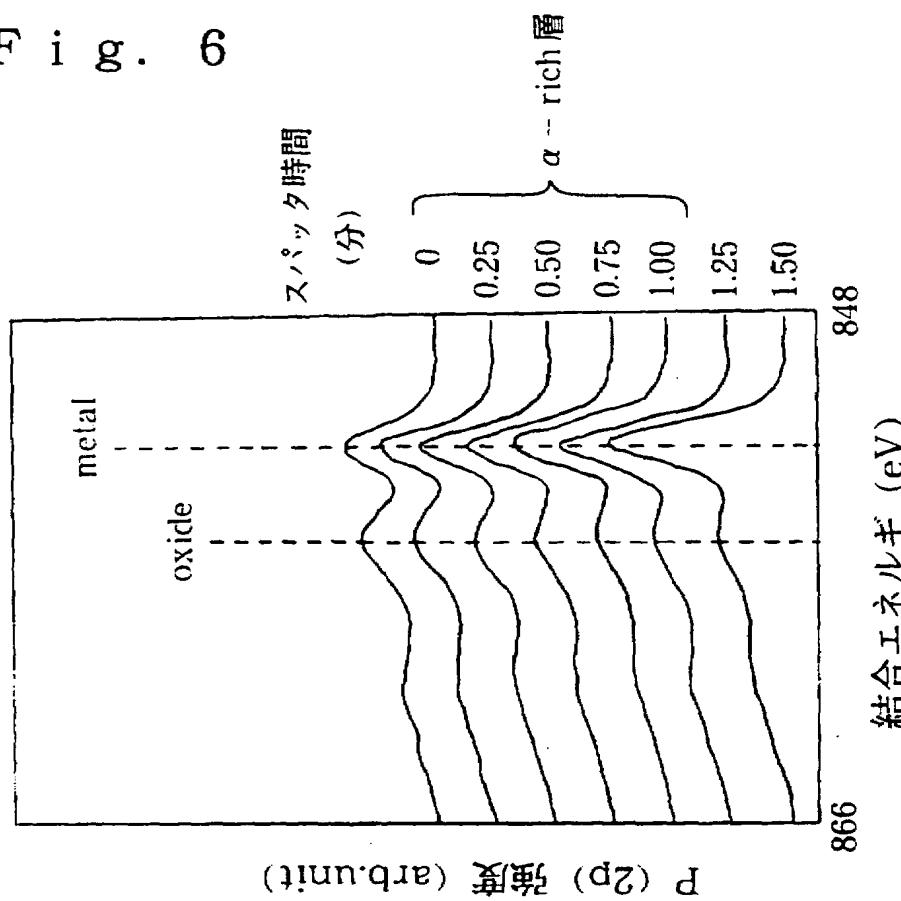
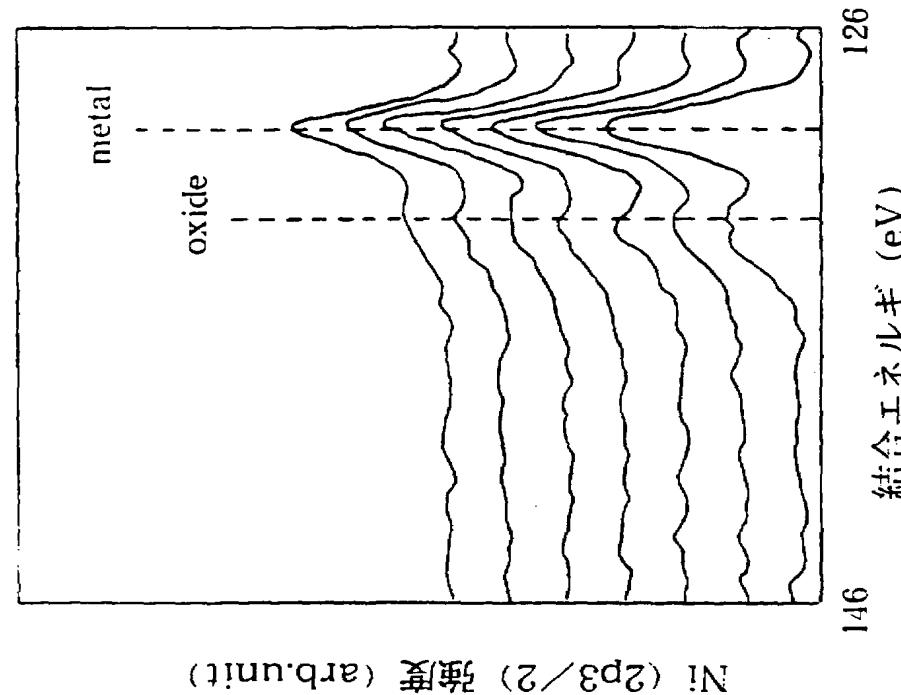


Fig. 9

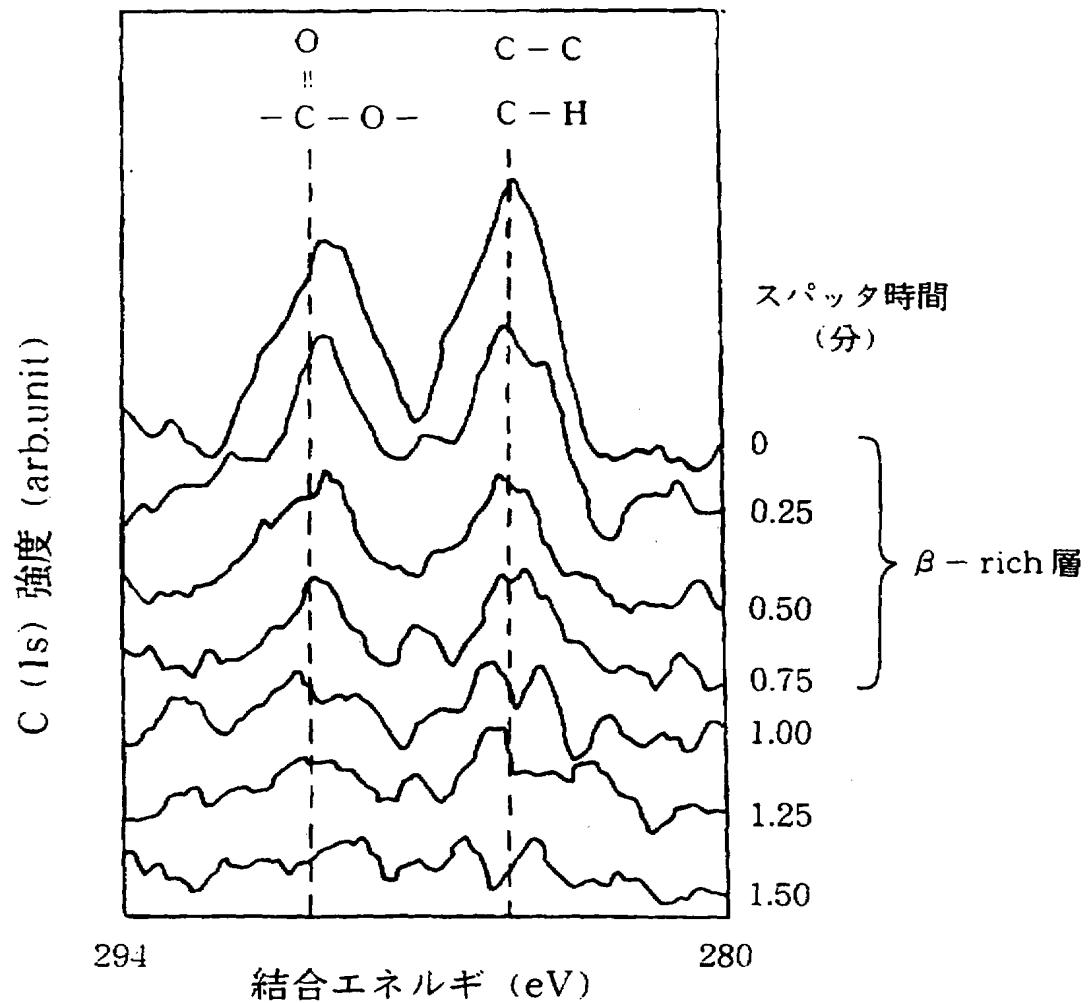


(a)



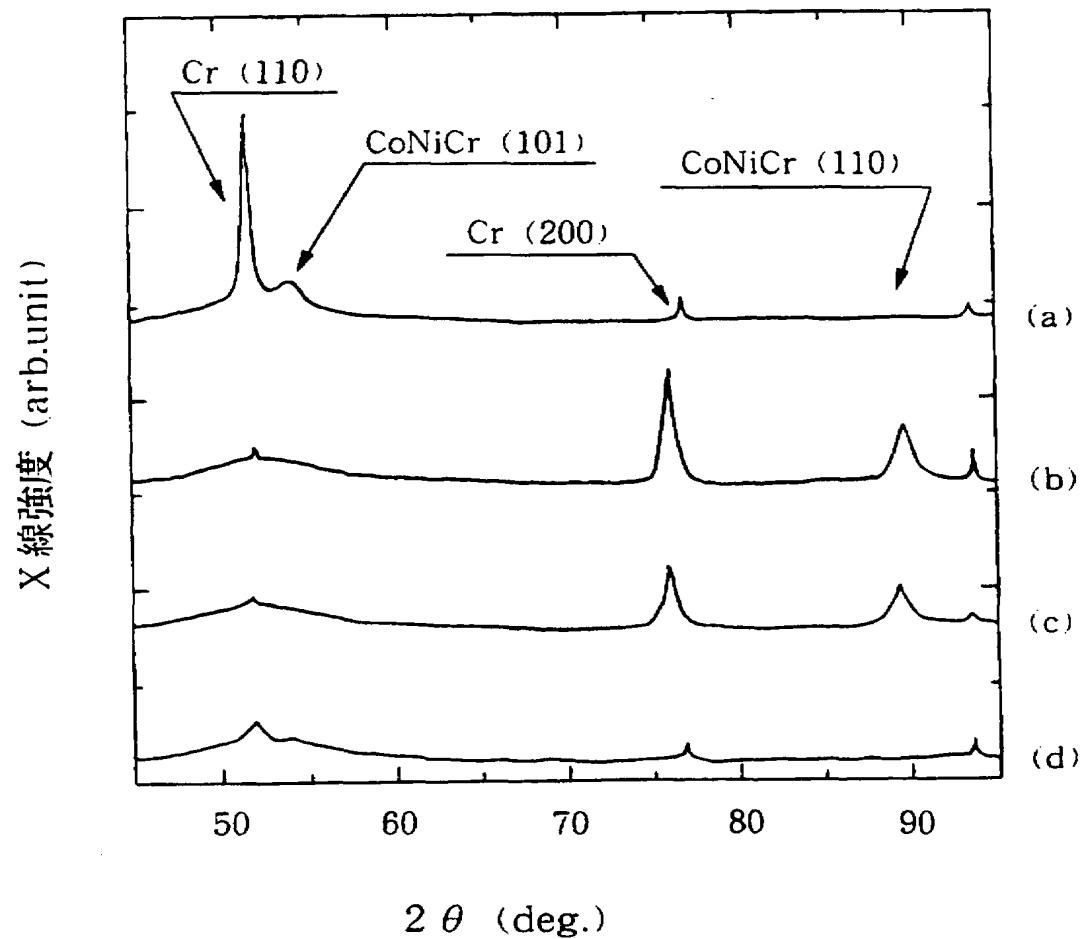
(b)

Fig. 7



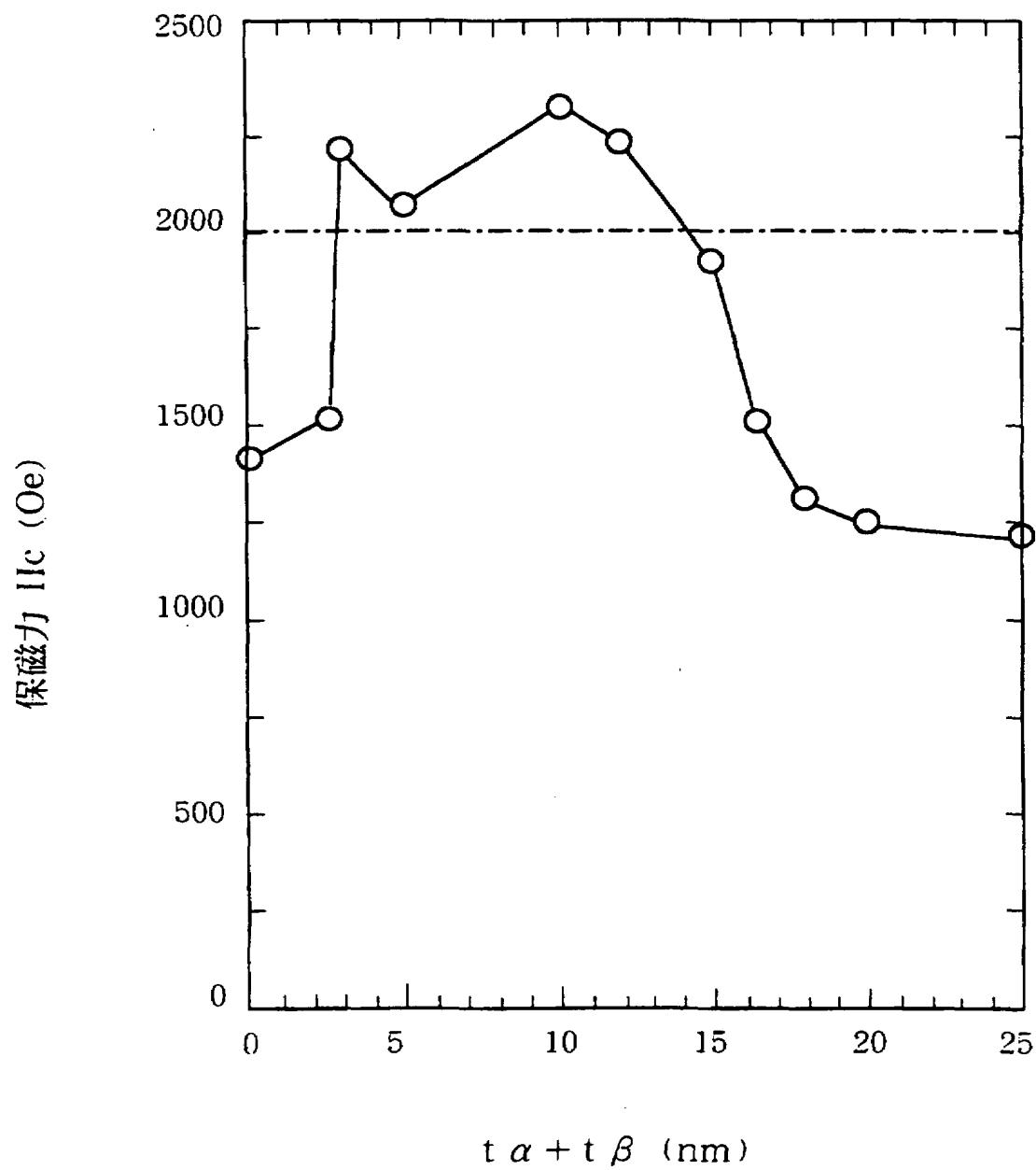
8/11

Fig. 8



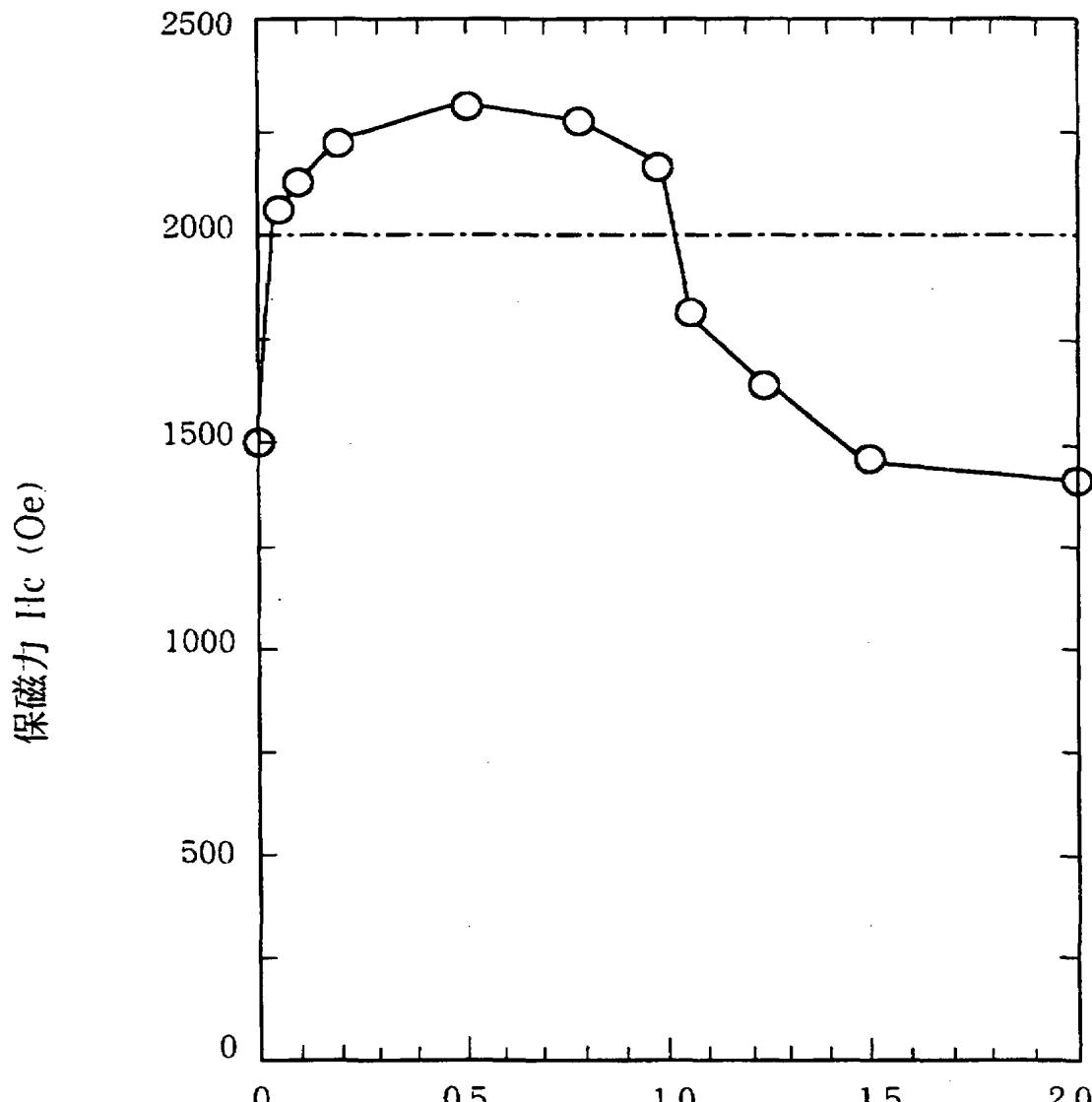
9/11

Fig. 9



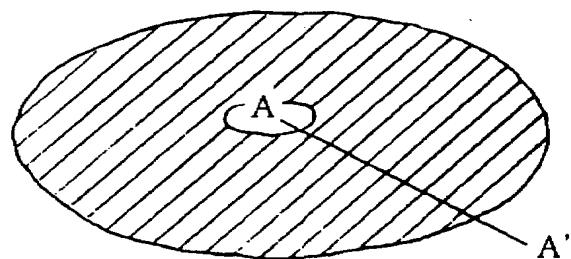
10/11

Fig. 10

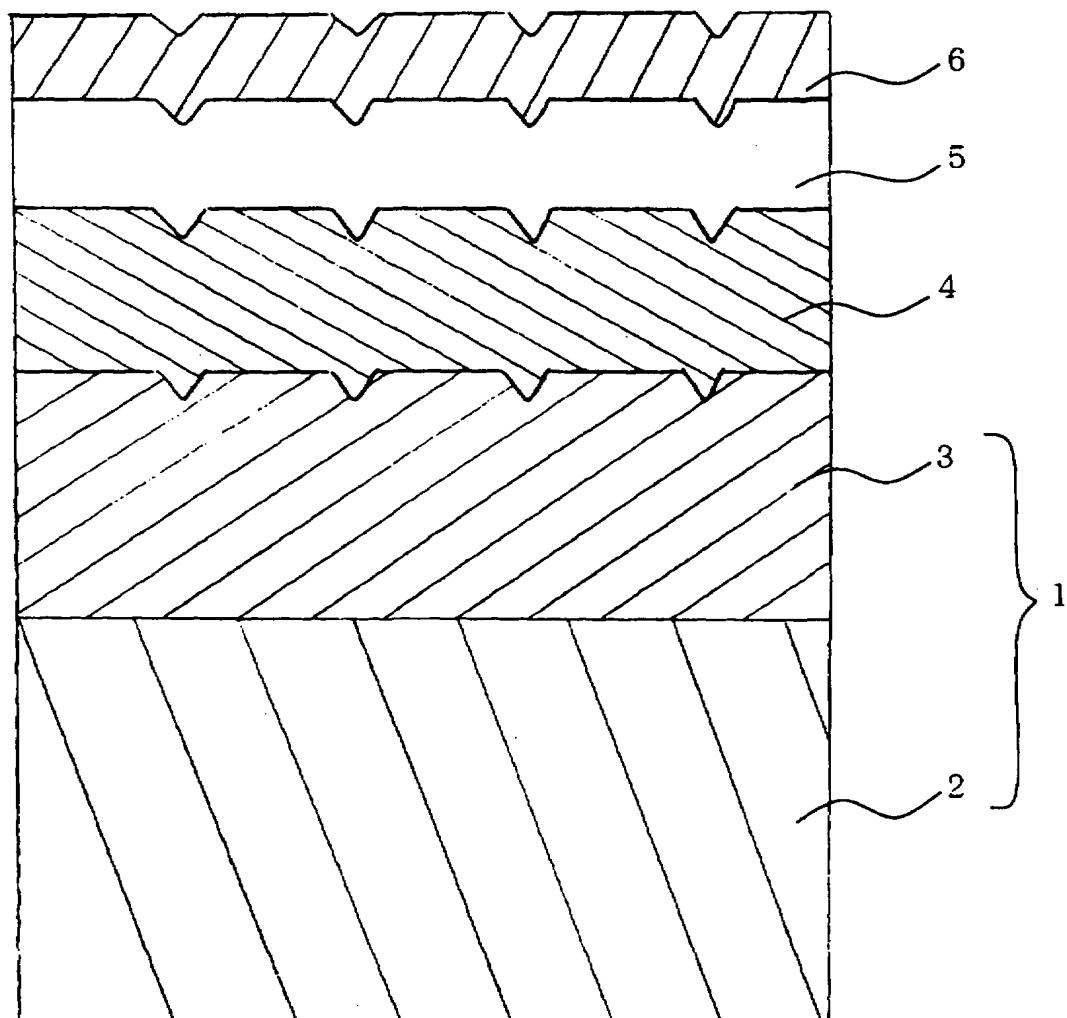


11/11

Fig. 11



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C16 G11B5/66, 5/84, 5/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C16 G11B5/66, 5/84, 5/85

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-117143, B2 (Hitachi Metals, Ltd.), May 28, 1987 (28. 05. 87) (Family: none)	1, 2, 5, 7, 8, 9
Y	JP, 5-120664, B2 (Hitachi, Ltd.), May 18, 1993 (18. 05. 93)	1, 3
A	JP, 63-21752, B2 (Komag, Inc.), September 9, 1988 (09. 09. 88) & EP, 280438, A3 & US, 4786564, A	1, 3
A	JP, 52-135704, B2 (Fujitsu Ltd.), November 14, 1977 (14. 11. 77) (Family: none)	1, 3
A	JP, 57-94927, B2 (NEC Corp.), June 12, 1982 (12. 06. 82) (Family: none)	1, 3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 19, 1995 (19. 05. 95)

Date of mailing of the international search report

June 13, 1995 (13. 06. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. CL⁶ G11B5/66, 5/84, 5/85

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. CL⁶ G11B5/66, 5/84, 5/85

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1995年
 日本国公開実用新案公報 1971-1995年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 62-117143, B2(日立金属株式会社), 28. 5月. 1987(28. 05. 87)(ファミリーなし)	1, 2, 5, 7, 8, 9
Y	JP, 5-120664, B2(株式会社 日立製作所), 18. 5月. 1993(18. 05. 93)	1, 3
A	JP, 63-21752, B2(コマツグ・インコーポレイテッド), 9. 9月. 1988(09. 09. 88) & EP, 280438, A3&US, 4786564, A	1, 3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
 の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
 に引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
 性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
 がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 05. 95

国際調査報告の発送日

13.06.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

5 D 9 1 9 6

佐藤敬介

電話番号 03-3581-1101 内線

3551

C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 52-135704, B2(富士通株式会社), 14. 11月. 1977(14. 11. 77)(ファミリーなし)	1, 3
A	JP, 57-94927, B2(日本電気株式会社), 12. 6月. 1982(12. 06. 82)(ファミリーなし)	1, 3